

method of making
gel electrolyte

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-109310

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06	A	7244-5G		
C 0 8 F 20/28	MMV	7242-4J		
299/02	MRR	7442-4J		
C 0 8 K 3/00	L R X	7167-4J		
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4J		

審査請求 有 請求項の数20(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-73149	(71)出願人	591069477 ウルトラセル, インコーポレイテッド アメリカ合衆国, デラウェア 19801, ウ イルミントン, オレンジ ストリート 1209, コーポレイション トラスト セン ター
(22)出願日	平成3年(1991)4月5日	(72)発明者	リー メイツ 台湾, タイペイシ ミン-シユン トン ルー 770シヤン 3ロン 15
(31)優先権主張番号	5 0 6 4 0 8	(72)発明者	デール アール. シアクル アメリカ合衆国, オハイオ 45066, スプ リングボロー, ベンロイヤル ロード 2481
(32)優先日	1990年4月6日	(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 放射線硬化固体電解質の製造方法およびそれを用いる電気化学的デバイス

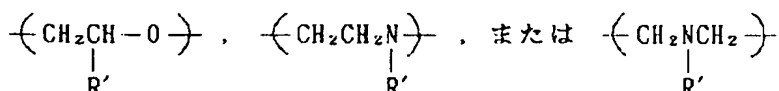
(57)【要約】 (修正有)

【目的】固体電気化学的電池において用いるためのイオン導電液体を含むポリマーネットワーク構造を含む、高い誘電率を与える固体電解質を形成する方法を提供する。

【構成】架橋性ポリシロキサン、または架橋性ポリエチレンオキシド、イオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩の混合物を形成させ、前記混合物に化学線を照射し、それによって、前記架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシドを架橋させ、前記イオン導電液体が浸透する固体マトリックスを形成させる。

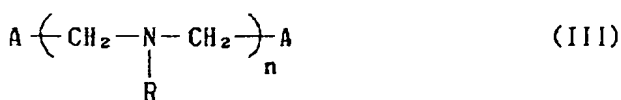
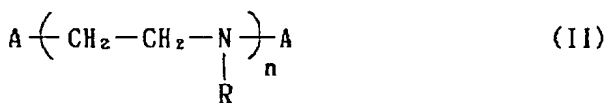
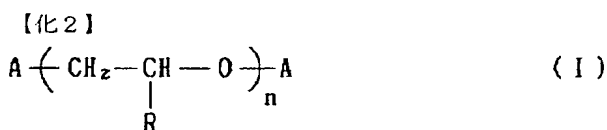
【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電気化学的電池において用いるためのイオン導電液体を含むポリマーネットワーク構造を含む固体電解質を形成する方法であって、架橋性ポリシロキサン、または架橋性ポリエチレンオキシド、イオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩の混合物を形成させ、前記混合物に化学線を照射し、それによって、前記架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシドを架橋させ、前記イオン導電液体が浸透する固体マトリックスを形成させ、全ての方向において前記マトリックスを通して高い導電率の連続*



〔上式中、R' は、水素または低級アルキル基である〕
からなる群から選ばれた反復単位を含む、請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記ポリエチレン系不飽和化合物が、下記の式(I)～(III)



〔上式中、n は約3～50であり、R は水素またはC₁～C₃アルキル基であり、そして、A は、エチレン系不飽和部分またはグリシジル部分を表す〕によって表される、請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記ポリエチレン系不飽和化合物が、末端エチレン系不飽和基を含むように改良されたポリエチレングリコールである、請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記ポリエチレン系不飽和化合物が、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、アクリレート官能化ポリウレタン、またはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルである、請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記イオン性塩が、リチウム、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムカチオンからなる群から選ばれたカチオン；並びに、I⁻、Br⁻、SCN⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、およびCF₃COO⁻からなる群から選ばれたアニオンの塩である、請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記イオン性塩が、リチウム塩である、

*路を与えることを含む方法。

【請求項2】 前記混合物が、架橋性ポリエチレン系不飽和化合物もまた含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記架橋性ポリシロキサンが、ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンである、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記ポリエチレン系不飽和化合物が少なくとも1個の異原子を分子中に含む、請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記ポリエチレン系不飽和化合物が、
【化1】

請求項9記載の方法。

【請求項11】 前記リチウム塩がLiCF₃SO₃である、請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記イオン導電液体が、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラグリム、ヘキサグリム、およびヘプタグリム、並びにポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンからなる群から選ばれた、請求項1記載の方法。

【請求項13】 前記イオン導電液体が、ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンである、請求項12記載の方法。

【請求項14】 前記イオン導電液体が、少なくとも45重量%の量で前記混合物中に存在する、請求項12記載の方法。

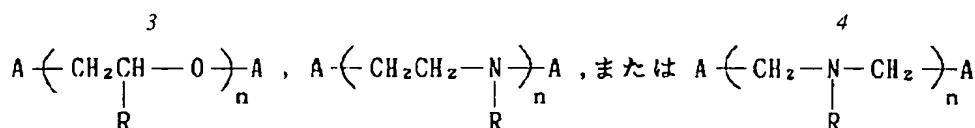
【請求項15】 前記イオン導電液体が、少なくとも70重量%の量で前記混合物中に存在する、請求項12記載の方法。

【請求項16】 前記混合物が、さらに放射線硬化性モノマーを含む、請求項14記載の方法。

【請求項17】 前記放射線硬化性モノマーが、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシ化トリアクリレートまたはトリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレートである、請求項15記載の方法。

【請求項18】 固体電気化学的電池において用いるためのイオン導電液体を含むポリマーネットワーク構造を含む固体電解質を形成する方法であって、架橋性ポリエチレン系不飽和化合物、架橋性ポリシロキサン、または架橋性ポリエチレンオキシド、イオン導電液体ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンおよびLiCF₃SO₃、
〔前記ポリエチレン系不飽和化合物は、次式

【化3】



(上式中、nは、約3～50であり、Rは水素またはC₁～C₄アルキル基であり、そして、Aは、エチレン系不飽和部分またはグリシジル部分を表す)で表される]の混合物を形成させ、前記混合物に化学線を照射し、前記イオン導電液体ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンが浸透する固体マトリックスを形成させ、全ての方向において高い導電率の連続路を与える、ことを含む方法。

【請求項19】 前記ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンが、少なくとも45重量%の量で前記混合物中に存在する、請求項18記載の方法。

【請求項20】 前記混合物が、さらに、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシ化トリアクリレート、またはトリメチロールプロパンプロポキシ化トリアクリレートを含む、請求項19記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明の背景

本発明は、固体電気化学的デバイスの製造、より詳細には、電解質が、イオン導電液相によって浸透するポリマーネットワークである固体電気化学的デバイスに関する。

【0002】固体電気化学的デバイスは、強い調査および発達の目的である。それらは、特許文献に広く記載されている。例えば、米国特許 4,303,748 (Armand); 4,589,197 (North); 4,547,440 (Hooperら) および 4,228,226 (Christiansen) を参照のこと。これらの電池は、典型的には、アルカリ金属箔アノード、イオン性アルカリ金属塩を含むイオン導電ポリマー電解質、およびカソードとしての微細遷移金属酸化物から構成している。

【0003】Ballard らの米国特許第 4,822,761号は、シートに結合した側鎖を有する原子のシートのマトリックス (この側鎖には、活性水素原子を含まない極性基が含まれる) : マトリックス中に分散した極性中性溶剤 : および高くイオン化したアンモニウムまたはアルカリ金属塩を含む固体電解質によって分離され、相互電気化学的反応をなし得る導電性カソードおよびアノードを含む電気化学的電池を教示している。Ballard の特許は、プレート状構造を二次元にはさみこむ「層」に極性中性溶剤が存在する、多くのプレート状構造からなるマトリックスに向けられている。

【0004】Bauer らの米国特許 4,654,279は、架橋したポリマーの連続ネットワークの機械的に支持された相、およびマトリックスを通して高い導電性の連続路を与える錯化液体ポリマーのアルカリ金属塩を含む浸透する導電液体ポリマー相の2相浸透ネットワークが電解質である電池を記載している。ひとつの態様において、リ

チウム塩およびポリエチレンオキシドの液体錯体をエポキシ、ポリメタクリレート、またはポリアクリロニトリルマトリックスで支持する。

【0005】ネットワークは、極性溶剤中の金属塩、塩-錯化液体ポリマーおよび架橋した支持相用モノマーの溶液を調製することによって形成される。溶剤は、蒸発させ、残留する物質の混合物の乾燥層を形成させる。次いで乾燥層を硬化させる。

【0006】Le Mehauteらの米国特許 4,556,614は、塩錯化ポリマーを相溶性および架橋性第二ポリマーと混合する、電気化学的電池用固体電解質を開示している。第二ポリマーの機能は、錯化ポリマーをより高い導電性のアモルファス状態に保持することである。これは、溶剤中に2種のポリマーおよびイオン性塩の溶液を形成させ、溶剤を蒸発させ、そして第二ポリマーを架橋させることによって、達成される。第二ポリマーは、放射線によって架橋する。

【0007】Andre らの米国特許 4,357,601は、一般に、異原子を含む架橋したポリマー電解質に関する。この特許に記載された組成物は、化学的に、例えば、ポリオールおよびポリイソシアネートの反応を通して架橋している。

【0008】Xia らの「Conductivities of Solid Polymer Electrolyte Complexes of Alkali Salts with Polymers of Methoxy Polyethyleneglycol Methacrylates」Solid State Ionics, 14, (1984) 221～24は、オリゴオキシエチルメタクリレートを重合することにより調製したポリマーとイオン性塩の固体ポリマー電解質を開示している。参考文献は、論文の最後で放射線の架橋の実験を行っている。ポリマーは、150,000～300,000の分子量範囲に至る。

【0009】本発明の概要

本発明によれば、電解質は、架橋性ポリシロキサンまたはポリエチレンオキシドを含む液体、放射線に不活性なイオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩の混合物を調製し、それに化学線を照射することによって混合物を硬化させることによって形成される。本発明の好ましい態様によれば、混合物には、液体モノマーの、またはプレポリマーの放射線重合性化合物、架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシド、イオン導電液体ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンおよびリチウム塩、例えば、LiCF₃SO₃が含まれている。混合物は、紫外線または電子ビーム線に照射することによって硬化する。紫外線照射を用いる場合、混合物には、さらに、紫外線開始剤が含まれる。

【0010】放射線重合性電解質組成物は、照射の前に支持材上に塗布し、または型上に置くことができる。混

合物を照射することにより、放射線に不活性なイオン導電液体相によって全ての方向に浸透されている、重合したまたは架橋した（三官能モノマーを用いた場合）マトリックスが生成される。本発明の最も典型的な態様によれば、放射線重合性化合物は、好ましくは、低分子量のポリエチレン系不飽和化合物、さらに好ましくは少なくとも1個の異原子を、アルカリ金属カチオンで供与体受容体結合を形成し得る分子に有し、および少なくとも2個の末端重合性エチレン系不飽和部分を有する化合物である。重合した場合、これらの化合物は、イオン導電マトリックスを形成する。放射線に不活性な液体は、好ましくはイオン導電液体またはアルカリ金属カチオンで供与体受容体結合を形成し得る液体である。最も好ましくは、イオン導電液体は、ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンである。液体は、三次元にマトリックスを浸透させるに自由であり、マトリックスを通して全ての方向に導電性の連続路を与える。

【0011】本発明の方法は、アノードおよびカソード半素子並びに電気化学的電池を製造するために用いることができる。アノード半素子は、上記の放射線重合性電解質組成物を適当なアノード物質、例えばニッケルもしくは銅箔上のリチウム金属上に塗布し、塗布された箔部材ペーストを放射線源に運ぶことによって製造される。照射後、その表面に接着したイオン導電ネットワークを有する箔が現れる。これは、箔および電解質の密接を与えるのみでなく、カソード素子と組み立てられる次の製造操作の間に損傷から下の箔表面をも保護する。

【0012】本発明のひとつの方法によれば、カソード半素子を提供するための方法が与えられる。この方法において、活性カソード物質、電子導体、液体モノマーの、またはプレポリマーの放射線重合性ポリエチレン系不飽和化合物、放射線に不活性な、イオン導電液体、および所望によりイオン性アルカリ金属塩の混合物が製造され、この混合物を集電装置として作用する箔部材上に塗布し、そして、化学線を照射し、ポリエチレン系不飽和化合物を重合する。いくつかの場合において、イオン性アルカリ金属塩は、放射線重合性カソード組成物から省略され、塗布を促進し得る。過剰のイオン導電塩は、電解質層に導入され得る、次いで電池が組み立てられる場合にカソード層に拡散する。

【0013】本発明は、完全な電気化学的電池を製造するにおいてもまた有用である。ひとつの方法によれば、いずれかの方法によって製造されたアノードおよびカソード半素子は、本発明による放射線重合性電解質組成物の層と組み立てることができ、アセンブリーに放射線を照射し、電解質層を硬化させることができ、それによって、アノードおよびカソード半素子とともに接着させることができる。

【0014】他の方法をまた用いることができる。例えば、本発明により製造された、硬化したアノードまたは

カソード半素子は、常法で熱および圧力を用いて組み立てることができる。あるいは、いずれかの方法によって製造された、硬化したアノードまたはカソード半素子を本発明による未硬化のアノードまたはカソード半素子と組み立てることができ、アセンブリーに放射線を照射し、2つの素子とともに接着させることができる。本発明のさらに他の方法によれば、本発明による、未硬化アノードおよびカソード半素子を支持する放射線重合性組成物を組み立てることができ、アセンブリーに放射線を照射し、素子を硬化させ、同時に電池とともに固定させることができる。アノードを形成する箔部材、またはカソード用の集電装置で組み立てられた、本発明による放射線重合性電解質およびカソード組成物で箔部材を塗布することができ、このアセンブリーを硬化させることができることもまた明らかである。

【0015】従って、本発明のひとつの特徴は、液体のモノマーの、またはプレポリマーの放射線重合性化合物、架橋性ポリシロキサン、または架橋性ポリエチレンオキシド、放射線に不活性なイオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩の混合物を形成させ、前記混合物に化学線を照射し、それによって、前記放射線重合性化合物を架橋させ、および、前記イオン導電液体を含む固体マトリックスを形成させることを含む、固体電気化学的電池に用いるための液体電解質を含む浸透するポリマーネットワークを形成させる方法である。

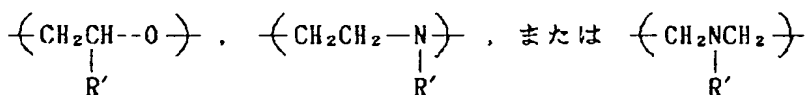
【0016】本発明の他の特徴は、アノード金属箔部材を、前記放射線重合性物質、架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシド、放射線に不活性なイオン導電液体、およびイオン性アルカリ金属塩を含む混合物で塗布し、そして、前記混合物に化学線を照射し、それによって、前記放射線重合性化合物を架橋させ、前記イオン導電液体を含む固体マトリックスを形成させるための方法である。

【0017】本発明は、また、活性カソード物質、電子導体、液体のモノマーの、またはプレポリマーの放射線重合性化合物、架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシド、放射線に不活性なイオン導電液体、および所望により、イオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩の混合物を形成させ、前記混合物を金属箔部材上に塗布し、そして、前記混合物に放射線を照射し、前記放射線重合性ポリエチレン系不飽和化合物を硬化させ、それによって、前記イオン導電液体によって浸透するポリマーネットワークを形成させることを含むカソード半素子の形成方法を提供する。

【0018】本発明によるさらなる方法は、液体のモノマーのまたはプレポリマーの放射線重合性化合物を含むその間の放射線重合性電解質組成物、架橋性ポリシロキサンまたは架橋性ポリエチレンオキシド、放射線に不活性なイオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまた

はアルカリ金属塩を有するアノードおよびカソード半素子を組み立て、そして、アセンブリーに放射線を照射し、放射線重合性化合物を重合させ、それによって、アノードおよびカソード半素子とともに、前記イオン導電液体によって浸透するポリマーネットワークによって固定することを含む電気化学的電池の形成方法である。

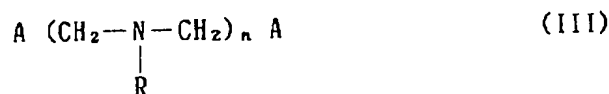
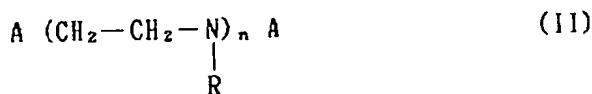
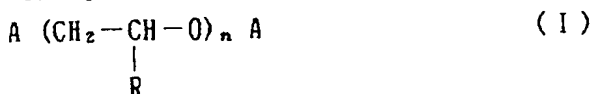
【0019】さらに、本発明による他の方法には、液体のモノマーの、またはプレポリマーの放射線重合性化合物、架橋性ポリシロキサン、または架橋性ポリエチレンオキシド、放射線に不活性なイオン導電液体、およびイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩を含む放射線重合性電解質組成物でアノード金属箔を塗布し、前記放射線重合性電解質組成物を、活性カソード物質、電子導体、液体モノマーまたはプレポリマーの放射線重合性化合物、放射線に不活性なイオン導電液体、および所望によりイオン性アンモニウムまたはアルカリ金属塩を含む放射線重合性カソード組成物で上塗りし；前記放射線重合性カソード組成物を前記カソードの集電装置として作用する箔部材でオーバーレイし、そして、このようにして得られた積層板に放射線を照射し、放射線重合性化合物を重合させ、それによって電気化学的電池を形成させることが含まれる。この方法は、上記の放射線重合性電解質組成物で上塗りされた放射線重合性カソード組成物でカソードの集電装置を塗布することができる通りに、*



【0023】〔上式中、R' は、水素または低級アルキル基である〕から選ばれた反復単位を含む。これらの化合物は、導電支持マトリックスを生じる。より特別には、それらは、好ましくは、以下の式(I)～(III)を有する低分子量オリゴマーである。

【0024】

〔化5〕



【0025】上式中、nは約3～50であり、Rは、水素またはC₁～C₃アルキル基であり、このオリゴマーは、Aで表されるエチレン系不飽和部分またはグリシジル部分が末端である。

【0026】放射線重合性化合物の特に有用な群は、ポリエチレングリコールをアクリル酸またはメタクリル酸

*逆にすることもできる。この物質をアノード金属箔部材と組み立て、放射線を照射する。

【0020】本発明の詳細な説明

本発明においてイオン導電液体によって浸透されたネットワークは、アルカリ金属カチオンで供与体受容体結合を形成し得る異原子を含む有機モノマーまたはポリマーから形成される場合には導電マトリックス；あるいは、前記異原子が存在しない場合には不導性支持マトリックスであることができる。例えば、ケイ素および酸素原子を鎖に有するポリマー物質、例えば、ポリシロキサンは、既に用いられているポリマーよりも低いT_gおよび高い導電率を本質的に有している。これらの特性は、支持マトリックスに低い温度で増大した導電率を与える。好ましいモノマーまたはプレポリマーは、下記に記載している。

【0021】本発明に有用なポリエチレン系不飽和モノマーまたはプレポリモノマー物質は、好ましくは、少なくとも1個の、より好ましくは多数の、アルカリ金属カチオンで供与体受容体結合を形成させ得る異原子（特に酸素および/または窒素原子）を有し、放射線重合性部分が末端である化合物である。ポリエチレン不飽和化合物は、

【0022】

〔化4〕

と反応させることによって得られる。放射線硬化性物質、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサン、例えば、ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサン；アクリル化エポキシ、例えば、ビスフェノールAエポキシジアクリレート；ポリエステルアクリレート、例えばUvithane ZL-1178、すなわち、Morton Thiokol Chemical Company から市販入手可能なアクリレート官能化ポリウレタン；グリシジルエーテルおよびアクリレートもしくはビニル化合物、例えばN-ビニルピロリドンのコポリマーもまた、本発明において有用である。後者は、不導性マトリックスを与える。これらのモノマーを選択するにおいて、高い反応性を示す傾向のあるアノード金属と不利に反応しないモノマーを選択する。例えば、ハロゲン化モノマー、例えば、塩化ビニルは好ましくは避けられる。アノード金属と反応するが、それを極めて遅く反応するモノマーを用いることができるが、望ましくはない。

【0027】好ましくは、放射線重合性ポリエチレン系不飽和化合物は、約200～2,000より好ましくは200～800の分子量を有する。さらに好ましくは、それらは30℃よりも低い温度で液体である。放射線硬化性物質の例には、ポリエチレングリコール-300ジアクリレート（平均PEO分子量は、約300）、ポリエチレングリコ

ール-480 ジアクリレート (平均PEO分子量は、約480)、および担当するメタクリレートが含まれる。

【0028】放射線硬化性モノマーを組成物中に含ませ、ガラス転移温度を減少させ、ポリマーの導電率を改良することも望ましい。いずれの適当なモノアクリレート、例えば、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレートまたはシクロヘキシルメタクリレートをこの目的のために用いることができる。トリアクリレート、例えば、TMPTA、トリメチロールプロパンエトキシ化トリアクリレート(TMPEOTA)またはトリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレートを用いて、ポリマーの架橋をもたらすこともできる。電池が取扱いで放電しないアノードおよびカソードの分離を保持する層において十分な剛性が存在すべきである。モノアクリレートは、放射線重合性物質の合計量に対して約5~50重量%の量で用いることができる。トリアクリレートは、同じ基準で約2~30重量%の量で用いられる。

【0029】支持マトリックスは、放射線硬化性化合物から全てまたは部分的に形成させることができる。例12および13において示したように、ある量の高分子量PEOを組成物に添加することができる。

【0030】イオン導電液体浸透相を形成する放射線に不活性な液体は、放射線を照射しても液体を保持する低い揮発性物質であることができる。

【0031】低い揮発性は、製造を容易にし、保存寿命を改良する。好ましくは、これらの物質は、約80℃よりも高い沸点で特徴づけられる。代表的な例は、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、および2-メチルテトラヒドロフランである。アルカリ金属カチオンを結合し得る異原子を有するより極性の少ない溶剤もまた有用である。ポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEGDME)は、好ましい例である。グリム、例えば、テトラグリム、ヘキサグリム、およびヘプタグリムもまた望ましい溶剤である。液体ポリシロキサン、例えば、ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシランは、液体ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサンがマトリックス内にトラップされ、それによってマトリックスの構造強度および結合性を増加させた、半浸透ポリマーネットワークの製造のための本発明において特に有用である。

【0032】本発明の放射線硬化性混合物には、少なくとも45重量%の放射線に不活性な液体、および約20~55重量%、好ましくは25~40重量%の放射線重合性化合物が含まれる。正確な量の放射線重合性化合物および放射線に不活性な液体を調節し、特定の用途のために最適な強度および導電率の組み合わせを得るべきである。一般則として、混合物が約20%よりも少ない重合性化合物を含

むならば、電解質は、あまりに弱すぎて、電極分離を保持することができないであろう。混合物が約55重量%よりも多い重合性物質を含むならば、電解質は、不十分な導電率を示す。電解質組成物それ自体、または電解質を含む電極組成物を支持部材、例えば、集電装置または電極半素子上に塗布する場合において、電解質はしばしば、自立フィルムの構造結合性を有することが必要ではない。それらの適用において、より大きい導電率が達成できるため、多量の放射線に不活性な液体を用いることが許容されおよび有利であり、例えば、約70~80%の放射線に不活性な液体を用いることが有利である。

【0033】本発明に有用なイオン性アルカリ金属塩には、固体電気化学的電池に通常用いられている塩が含まれる。代表的な例は、大きなアニオン半径を有する弱塩基のより移動しないアニオンのナトリウム、リチウム、およびアンモニウム塩である。例は、 I^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、などからなる群から選ばれることができる。特別な例は、 $LiClO_4$ 、 $NaClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、および $LiBF_4$ である。

【0034】塩は、電解質中でその溶解度限界を超えない量までで用いることができる。従って、量は、放射線重合性物質および放射線に不活性な液体溶剤の性質で変化するであろう。一般則として、その溶解度制限内の塩の最大量は、電解質のイオン導電率を最大限にするために用いるべきである。ほとんどの適用において、約10~60部の塩を放射線に不活性な液体相100部あたりで用いる。

【0035】本発明の方法は、自立フィルムまたは電極半素子を製造するために用いることができる。自立フィルムを製造するために、放射線硬化性混合物を型に注入し、または、剥離特性を有する表面、例えばPTFE上に塗布し、化学線に照射することができる。電解質フィルムの厚さは、変化させることができるが、約15~100ミクロンの厚さ、好ましくは20~50ミクロンの厚さを有するフィルムが多くの適用において有用である。得られたフィルムは、ここに開示された方法により製造され、または他の方法によって製造され、加熱または加圧下に積層されたカソードおよびアノード半素子と組み立てることができる。必要ならば、導電接着剤を用いることもできる。

【0036】アノード半素子は、アノード金属箔を放射線硬化性組成物で塗布し、放射線を照射することによって得られる。典型的な箔は、リチウム箔またはリチウムを塗布された箔、例えば、その表面上に付着したリチウム層を有するニッケルまたは銅箔である。リチウムは、極めて陽電性であり、軽量であるので、好ましい。放射線硬化性組成物は、どの方法でも塗布されることもできる。適当な方法は、ロッドコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティングなどである。

【0037】カソード半素子用の塗料には、挿入化合物および導電性の物質の粒子が含まれる。カソード半素子は、箔部材、例えば、ニッケル箔を約10~100 ミクロン、好ましくは約30~60ミクロンの厚さの前記組成物で塗布し、硬化させることによって得られる。カソード組成物は、既に検討したいずれの方法によって塗布されることができるが、押出可能なカソード組成物を工夫することが特に望ましい。本発明で用いられる放射線硬化性組成物は、カソード物質に対して分散媒として作用する。カソード半素子用の典型的な塗料配合物は、約50~80部の挿入化合物、約~15部の導電性粒子、例えば、カーボンブラック、および約15~50部の上記の放射線硬化性組成物を含むことができる。既に示したように、イオン性塩は、電解質でアセンブリーの後にカソード中に分散させることができるならば、カソード組成物から省略することができる。塩を省略し、電気化学的電池内のその拡散に頼り、カソードを充填することによってカソード組成物の押出適性を増進することができる。または、押出適性のために、カソード組成物中に多量のイオン導電液体および電解質組成物中により少量を用い、電池が形成された場合の濃度を均り合わせるための拡散に頼ることも望ましい。

【0038】本発明に有用な挿入化合物および導電性物質は、当業者に公知である。挿入化合物の代表例は、 V_6O_{13} 、 MoO_2 、 MnO_2 、および TiS_2 である。他の例は、上記の参考文献で見い出すことができる。導電性物質は、カーボンブラックである。ポリピロールおよびポリアセチリンのようなある導電性ポリマー（二重結合の共役ネットワークによって特徴づけられる）もまたこの目的のために用いることができる。

【0039】本発明のさらなる態様によれば、Hopeの米国特許 4,576,883に記載された複合カソード粒子は、硬化性組成物中に分散させ、上記のような金属箔部材上に塗布されることができる。

【0040】カソード半素子用の塗料を製造するにおいて、少量の揮発性溶剤および分散剤、例えば、レシチンを添加し、組成物中にカソード物質を分散させ、良好な塗布性を有する組成物を製造することができる。

【0041】ここで用いられる「化学線」なる語には、全ての電磁スペクトル並びに電子ビームおよびガンマ線が含まれる。しかしながら、放射線源の有用性および装置の簡単さに基づき、電子ビームおよび紫外線が最も頻繁に用いられると考えられる。電子ビームおよびガンマ線は、光開始剤の存在を必要としないので、有利である。光開始剤を必要とする場合、例えば、紫外線を用いる場合、通常の光開始剤のうちから選ばれた開始剤を用いることができる。電子ビームを用いる場合、ビームのポテンシャルは、取り入れられた製造方法により、電極層、アノードまたはカソード半素子、あるいは電池自体を通るに十分高くなければならない。175~300 kVの電

圧が一般に用いられる。素子がビームを横切るビーム線量および速度を調節し、別の公知の方法で架橋の程度をコントロールする。

【0042】本発明の方法を用いて、完全な電気化学的電池を製造することもできることは、前の記載から明らかであろう。上記のように製造された硬化したアノードおよびカソード半素子を別の公知の方法で加熱および加圧下にともに積層することができる。あるいは、しかしながら、電気化学的デバイスを湿式に組み立て、その場で硬化させることもできる。例えば、本発明によれば、リチウムを塗布した箔部材を放射線重合性電解質組成物で塗布し、既に記載したカソード塗料で上塗することができ、あるいはニッケル箔部材を既に記載したカソード塗料で塗布し、放射線重合性電解質組成物で上塗りすることができる。これらの構造部材を電子ビームまたはいずれかの化学線源に照射することによって硬化させることができ、および集電装置またはアノード部材をそれと組み立てることができる。他の態様において、アノードおよびカソード半素子の両方に関する箔部材を組み立て、完全な電池を形成させることができ、および、この構造部材を例11に示すように電子ビームによって硬化させることができる。

【0043】従って、ひとつの方法において、集電装置、例えば、ニッケル箔部材を本発明に従い放射線重合性カソード組成物で塗布することができる。この構造部材は、上記の放射線重合性電解質組成物層で上塗りされ、アノード部材、例えば、リチウム箔部材またはリチウムを塗布されたニッケルまたはアルミニウム部材と組み立てられる。このアセンブリーは、電子ビームに照射することによって硬化し、電気化学的電池を与えることができる。硬化した電解質およびカソード組成物は、互いに、並びに、アノードおよびカソードに関する金属箔部材に接着する。

【0044】上記の方法をまた逆にすることもできる。アノード金属箔部材、例えばリチウム塗布した金属箔を上記の放射線重合性電解質組成物で塗布することができる。放射線重合性カソード組成物を電解質組成物上に塗布し、ニッケル箔部材または他の集電装置をカソード層に適用する。アセンブリーに電子ビーム線を照射し、本発明による電気化学的電池を製造する。

【0045】他の方法において、アノード箔部材または集電装置を適当なカソードまたは電解質組成物で塗布することができ、その組成物を硬化させることができる（例えば、放射線硬化の場合には、放射線の照射によって）。硬化した組成物を他の電解質またはカソード組成物で上塗りすることができ、その後、上塗りを硬化させることができ、あるいは、残留するアノード箔部材または集電装置を積層し、次いで上塗りを硬化させることができる。

【0046】アノード、カソード、または電気化学的電

池を製造するための他の方法は、本発明の放射線重合性電解質組成物を用いて、また明らかになるであろう。この組成物は、アノードおよびカソード素子とともに結合させるにおいて有効であり、同時に、イオン導電液体によって浸透するポリマーマトリックスを与えることもわかった。本発明を以下の例によってより詳細に説明するが、これに限定されない。

【0047】

【実施例】

例1

1 gのポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、M.W. 300、1 gのポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル、M.W. 400、および0.3 gのリチウムトリフルオロメタンスルホネートをともに混合した。次いで、0.1 gのベンゾフェノンを添加し、混合物を薄い層としてアルミニウム計量皿上に注入した。この混合物をアルゴン雰囲気下に1分間GEF40/BLB ブラックライト（300~420 nmの出力範囲および350 nmよりも少し高い出力最大値）に照射した。照射は、液体混合物を、乾燥触感を有する柔軟な不透明フィルムに変化させた。そのイオン導電率は、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

【0048】例2

0.5 gのポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、0.5 gのポリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、1 gのポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル、および0.6 gのリチウムトリフルオロメタンスルホネートをともに混合し、次いで0.1 gのベンゾフェノ *

ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート	2.0 g
（PEOの平均M.W. = 300）	
ポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル	2.0 g
（PEOの平均M.W. = 400）	
リチウムトリフルオロメタンスルホネート	0.6 g。

塗布した箔を20 ipmの速度で電子ビーム放射源路に通過させた。3, 6, 9および12 MRの照射を用いた。全ての4つの場合において、アルミニウム箔上に硬化したポリマーフィルムが得られた。得られたイオン導電率は、 $10 \times 10^{-5} \text{ (ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ のオーダーであった。

ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート	2.0 g
（PEOの平均M.W. = 300）	
ポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル	1.0 g
（PEOの平均M.W. = 400）	
リチウムトリフルオロメタンスルホネート	0.1 g
結合 V_6O_{13} 粒子	1.0 g

〔米国特許 4,576,883に記載されたように製造された70%の V_6O_{13} 、20%のPEO（M.W. 400,000）10%のShawiniganカーボン〕。塗布されたアルミニウム箔を20 ipmの速度および12 MRの照射量の電子ビーム放射源路に通過させた。アルミニウム上に黒い柔軟なポリマーフィルムが得

ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート	2.5 g
（PEOの平均M.W. = 300）	
ポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル	2.8 g

*ンを添加し、次いで、混合物をアルミニウム計量皿上で、例1と同じU.V.ランプを用いて照射した。柔軟な、不透明なフィルムは、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のイオン導電性を有していた。

【0049】例3

2 gのポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、平均M.W. 300、2 gのポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル、平均M.W. 400、および0.6 gのリチウムトリフルオロメタンスルホネートをともに混合した。次いで、この混合物をアルミニウム箔上に塗布し、20 ft/分で3メガラドの電子ビーム（Energy Science Inc.）に照射した。これによって、透明かつ柔軟な乾燥フィルムが得られた。

【0050】例4

2 gのUVITHANE ZL-1178、2 gのポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル、および0.6 gのリチウムトリフルオロメタンスルホネートをともに混合した。UVITHANE ZL-1178は、Morton Thiokol Chemical Coからの、ポリ（プロピレングリコール）から構成されるエーテル部分を有するジアクリレート官能化ポリウレタンである。次いで、この混合物をアルミニウム箔上に塗布し、20 ft/分（ipm）で3, 6, 9および12 MR（メガラド）の電子ビームに照射した。これによって、透明かつ柔軟な乾燥フィルムが得られた。

【0051】例5

工業用強化アルミニウム箔シート上に、引落棒で次の混合物のフィルムを塗布した：

【0052】例6

工業用強化アルミニウム箔シート上に、引落棒で次の混合物のフィルムを塗布した：

【0053】例7

工業用強化アルミニウム箔シート上に引落棒で次の混合物のフィルムを塗布した：

15
(PEOの平均M. W. = 400)
Uvilthane ZL-1178
リチウムトリフルオロメタンスルホネート
結合 V_6O_{13}

16
2.8 g
0.84 g
3.0 g

この塗布した箔を20fpmの速度および12MRの照射の電子ビーム源路を通過させた。これによって、液体フィルムがアルミニウム箔上に柔軟なブラックポリマーに硬化した。

*

V_6O_{13}
レシチン
メチルエチルケトン (MEK)
ヘプタグリム
カーボンブラック
ポリエチレングリコールジアクリレート

35 g
0.75 g
33 g
15 g
3.5 g
15 g

溶剤 (MEK) を蒸発させた。次いで得られたフィルムを50fpmの速度および12メガラドの照射の電子ビーム源路に通過させた。これによって、カソード半素子として有用な硬化した柔軟なブラックフィルムが得られた。

【0055】例9

硬化を行わずにフィルムを例8のように調製した。次いで、例5のようなプレポリマー電解質の混合物をその上面に塗布した。次いで、この試料を50fpmの速度および12MRの照射の電子ビーム源路に通過させた。これによって、硬化した、光沢のあるブラックフィルムが得られ、これは、他の箔部材と組み立て、電気化学的デバイスとして用いることができる。

【0056】例10

例8のようにコーティングを調製し、硬化させた。例5のようなプレポリマー電解質の混合物をその上面に塗布した。次いでこの試料を50fpmの速度および3MRの照射の電子ビーム源に通過させた。これによって硬化したブラックフィルムが得られ、これは、電気化学的デバイスとして用いるために他の箔部材と組み立てることができた。

【0057】例11

コーティングを例9に記載したように調製した。次いで、コーティングをニッケル箔で被覆した。次いでこの※

*【0054】例8

工業用強化アルミニウム箔シート上に、所望の粒度にボールミル中で粉碎された次の混合物のフィルムを引落棒で塗布した。

※構造部材を175kVで6MRの照射および20fpmの速度に操作した電子ビームに通過させることによって硬化させ、電気化学的デバイスを得た。ニッケル箔は、電極および電解質組成物が箔を通して電子ビームによって硬化させることができることを単に示すために選ばれた。電気化学的電池を製造するために、例8のカソード組成物を、リチウム箔部材またはリチウムを塗布した部材上に、乾燥室で塗布した。

【0058】例12

ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリエチレングリコールジアクリレート、(PEG-DA)、トリメチロールプロパンエトキシ化トリアクリレート (TMPEOTA)、 $LiCF_3SO_3$ および適当なイオン導電溶剤、例えばテトラグリムまたはプロピレンカーボネートを含む放射線硬化性の押出可能なポリマー電解質組成物を製造し、下記の表に示すように125°Cでブラベンダー押出機を用いてアルミニウム箔上に押出した。押出混合物を次のように調製した：まず、塩をプロピレンカーボネートの半分に溶解させた。PEOをプロピレンカーボネートの他の半分に分散させ、次いで、PEG-DAおよびTMPEOTAを混合物に添加した。塩およびPEO組成物を混合し、混合物を押出機の供給口に注入した。

【0059】

表

化合物

試料番号 (重量%)

	1	2	3	4
PEG-DA (400)	--	--	0.04	0.10
TMPEOTA	0.03	0.13	0.01	0.01
テトラグリム	0.70	0.60	0.75	0.65
PEO	0.20	0.20	0.05	0.10
$LiCF_3SO_3$	0.07	0.07	0.15	0.14

【0060】次いで、試料1~4を7.8MRの電子ビームに通過させ、 $7 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する約1~5ミルの厚さの柔軟な、不透明なフィルムを得た。

化合物

【0061】例13

プロピレンカーボネート (PC) を含む次の混合物もまた調製した：

試料番号 (重量%)

PEG-DA (400)
TMPEOTA
PC
PEO
LiCF₃SO₃

この物質を例13に記載したと同じ条件下に押出し、電子ビームに通過させたところ、 $2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する透明な、柔軟なフィルムが得られた。

【0062】例14

50%のV₆O₁₃、7%のShawiniganブラック並びに43%の、例13からの組成物PC-1およびPC-2を含むカソード混合物を上記と同じ条件下にニッケルもしくはアルミニウム箔上に押出し、7.8 MRの電子ビームで硬化させた。

【0063】例15

電池を次のように調製した：

- (1) 例14のカソード組成物をアルミニウム箔上に押出した；
- (2) カソード組成物を例14のように電子ビームによって硬化させた；
- (3) 硬化したカソード組成物の上面に例13からの組成物PC-2を押出した；
- (4) リチウム箔で積層した；
- (5) 構造部材を7.8 MRの電子ビームに通過させた。リチウム箔は、この方法の間にその特性を保持した。

【0064】例16

電池を次のように調製した：

- (1) 例14のカソード組成物をアルミニウム箔上に押出した；
- (2) カソード組成物を例14のような電子ビームによって硬化させた；
- (3) 硬化したカソード組成物の上面に例13からの組成物PC-2を押出した；
- (4) コーティングを7.8 MRの電子ビームに通過させた；
- (5) 加熱および／または加圧ロールによって工程(4)の積層板にリチウム箔を積層した。

*

化合物	例番号			
	23	24	25	26
TMPTA ¹	---	---	0.1	---
PEG-DA ²	0.5	1.0	0.4	---
LiCF ₃ SO ₃	0.2	0.3	0.21	0.15
Tego Wet KL-245 ³	0.5	0.5	0.7	0.5
シロキサン ⁴	---	---	---	0.5

¹ トリメチロールプロパントリアクリレート

² ポリエチレングリコールジアクリレート

³ ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサン (Goldschmidt AG製造)

⁴ ビス (メタクリルオキシプロピル) テトラメチルジシ

PC-1	PC-2
0.10	0.10
0.01	0.01
0.65	0.65
0.10	0.05
0.14	0.19

* 【0065】例17

2 gのDow Corning エラストマーDC 7150-98 (ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサン)、2 gのプロピレンカーボネート、および0.66 gのLiCF₃SO₃をともに混合し、透明な溶液を得た。この溶液をアルミニウム箔上に塗布し、20 ft/分で5メガラドの電子ビームに照射したところ、 $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のオーダーの導電率を有する透明な柔軟なフィルムが得られた。

【0066】例18

例17を繰り返したところ、透明な柔軟なフィルムが得られた。

【0067】例19

プロピレンカーボネートの代りにポリエチレンオキシドジメチルエーテルを用いたことを除き、例17を繰り返した。得られた溶液をアルミニウム箔上に塗布し、5および10メガラドの照射で電子ビームに照射したところ、透明な柔軟なフィルムが得られた。

【0068】例20~22

例20~22において、Dow Corning エラストマーDC 7150-98のかわりにDow Corning エラストマーDC 7150-104 (ポリエチレンオキシドグラフト化ポリシロキサン)を用いたことを除き、例17の手順を用いて混合物を調製した。例20~22からそれぞれ得られたフィルムは、透明な柔軟なフィルムであった。

【0069】例23~26

次の混合物を下に示すように調製し、混合物をそれぞれ別々のアルミニウム計量皿に置いた。UV開始剤として5%のベンゾフェノンを含む例はそれぞれUV硬化し、不透明なフィルムが得られた。

【0070】

ロキサン

【0071】本発明を詳細に、かつその好ましい態様を参照にして説明してきたが、添付した請求の範囲から逸脱することなく改良および変更が可能であることは、明らかであろう。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 71/02	L Q E	9167-4 J		
83/04	L R Y	8319-4 J		
H O 1 M 6/18	E	7308-4 K		
10/40	B	8939-4 K		